

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2000-511586

(P2000-511586A)

(43) 公表日 平成12年9月5日(2000.9.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート* (参考)
C 0 9 K 11/06	6 6 0	C 0 9 K 11/06	6 6 0
G 0 9 F 9/00	3 1 7	G 0 9 F 9/00	3 1 7
	3 3 6		3 3 6 A
9/33		9/33	E
H 0 1 L 33/00		H 0 1 L 33/00	L
		審査請求 未請求	予備審査請求 未請求(全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平10-529287
 (86) (22) 出願日 平成10年3月2日(1998.3.2)
 (85) 翻訳文提出日 平成10年11月4日(1998.11.4)
 (86) 国際出願番号 P C T / I B 9 8 / 0 0 2 5 9
 (87) 国際公開番号 W O 9 8 / 3 9 8 0 6
 (87) 国際公開日 平成10年9月11日(1998.9.11)
 (31) 優先権主張番号 1 9 7 0 8 4 0 7 . 9
 (32) 優先日 平成9年3月3日(1997.3.3)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (D E)
 (31) 優先権主張番号 1 9 8 0 2 0 4 6 . 5
 (32) 優先日 平成10年1月21日(1998.1.21)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 コーニンクレッカ フィリップス エレク
 トロニクス エヌ ヴィ
 オランダ国 5621 ペーアー アイन्दー
 フェン フルーネヴァウツウェッハ 1
 (72) 発明者 ブールネル ヘルベルト
 オランダ国 5656 アーアー アイन्दー
 フェン プロフ ホルストラーン 6
 (72) 発明者 ユステル トーマス
 オランダ国 5656 アーアー アイन्दー
 フェン プロフ ホルストラーン 6
 (74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 分子発光体を有するダイオードアドレス型カラーディスプレイ

(57) 【要約】

本発明は、UVダイオードと、組成式[Bu(ジケトネート),
 $X_{11}X'_{12}$]で表わされ、 X =ピリジンまたは単座ピリ
 ジン誘導体であり、 X' は2, 2'-ビピリジンまたは
 2, 2'-ビピリジン誘導体であって、 $2a+b_1+2b_2=$
 8である発光体とを備え、近UV波長範囲における高い量
 子効率及び高い吸光係数を特徴とし、忠実度の高い画像
 再生を可能にするダイオードアドレス型カラーディスプ
 レーに関するものである。

(2)

【特許請求の範囲】

1. UVダイオードと一般式 $[\text{Eu}(\text{ジケトネート})_a\text{X}_{b1}\text{X}'_{b2}]$ で表わされる発光体を備え、 X = ピリジンまたは単座ピリジン誘導体であり、 X' は 2, 2' - ビピリジンまたは 2, 2' - ビピリジン誘導体であって、 $2a + b_1 + 2b_2 = 8$ であることを特徴とするダイオードアドレス型カラーディスプレイ。
2. $a = 3$ であることを特徴とする、請求の範囲第1項記載のダイオードアドレス型カラーディスプレイ。
3. $a = 2$ であることを特徴とする、請求の範囲第1項記載のダイオードアドレス型カラーディスプレイ。
4. 固溶体中に一般式 $[\text{Eu}(\text{ジケトネート})_a\text{X}_{b1}\text{X}'_{b2}]$ の発光体を含有する透明ポリマーのコーティングを備えることを特徴とする、請求の範囲第1項記載のダイオードアドレス型カラーディスプレイ。

(3)

【発明の詳細な説明】

分子発光体を有するダイオードアドレス型カラーディスプレイ

本発明は、発光表示、発光物体 (luminary)、固体画像増強装置、表示スクリーン、モニタ等のための紫外線 (UV) ダイオード及び発光体を備える、ダイオードアドレス型カラーディスプレイに関するものである。

発光表示のためのカラーディスプレイ、発光物体、固体画像増強装置、表示スクリーン、モニタは彩色画像を色感応的に再生する。これを達成するために、彩色画像に関する全色情報をレッド、グリーン、ブルーの三原色に関する情報で表現する。添加混色により、白を含むいずれの色も上記三原色から生成することができる。この原理は、プラズマディスプレイスクリーン、エレクトロルミネセント・ディスプレイスクリーン、LCDディスプレイ等の様々なフラット管技術のほかに、ブラウン管を備える従来のカラーテレビジョン受像機で採用されている。他の商業的に利用可能なカラーディスプレイでは、レッド、グリーン、ブルーの発光半導体ダイオードからなるダイオードアレイにより、レッド、グリーン、ブルーの三原色を生成する。しかし、これらのカラーディスプレイでは、色感応式画像再生、特にグリーン及びブルーの純粋色再生に問題がある。UV発光半導体ダイオードの開発により、ダイオードアドレス型カラーディスプレイに対する色感応画像再生の可能性が高められた。これは、理論的には、可視光スペクトルのいずれの所望の色もUV光から生成することができるためである。この目的で、UV光を吸収し、それを可視領域の波長で再放射する発光体が使用されている。UV光を可視領域へ変換するために、発光体として無機顔料が使用されている。例えば、Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 35 (1996) pp. L838-839から、発光カラーディスプレイのUVダイオードからのUV光を変換する発光体として、 ZnS:Ag 、 ZnS:Cu 、 Al 及び ZnCdS:Ag を使用することが知られている。これらの発光体及び $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ のような他の従来の発光体は量子収率が高いが、UVダイオードが発光する近UV領域における吸収が極めて少ない。

従って、本発明の目的は、UVダイオード及び発光体を備えるダイオードアドレス型カラーディスプレイであって、発光体が近UV波長範囲で高い量子効率と高い

(4)

吸光係数を有し、色感応画像再生を達成可能にする、カラーディスプレイを提供することにある。

本発明に従えば、上記目的は、UVダイオードと、一般式 $[\text{Eu}(\text{ジケトネート})_a\text{X}_{b1}\text{X}'_{b2}]$ で表わされ、 $\text{X} = \text{ピリジン}$ または単座ピリジン誘導体であり、 $\text{X}' = 2, 2' - \text{ビピリジン}$ または $2, 2' - \text{ビピリジン}$ 誘導体であって、 $2a + b_1 + 2b_2 = 8$ である発光体を備えるダイオードアドレス型カラーディスプレイによって達成される。このカラーディスプレイは、高い固有発光量子効率及び高い吸光係数を有する350～400nmの範囲の中央配位子吸収 (ligand-centered absorption) により特徴付けられる。光物理学的に考慮すると、これらの二つの発光体特性は実際には相互に排他的である。しかし、驚くことに、一般式 $[\text{Eu}(\text{ジケトネート})_a\text{X}_{b1}\text{X}'_{b2}]$ で表わされる発光体は両方の基準に合致することが分った。「アンテナ分子」である X 、 X' を有する本発明に係る発光体の吸収能力は旧来の発光体の吸収能力の倍数 (multiple) となっている。配位子 XNX' を変えることにより、ユーロピウム化合物において、異なる波長における実質的に線形で独立的な高い吸収を導入することができる。高い活性剤物質濃度を有する旧来の発光体における一般的な問題であるが、濃度消光 (concentration quenching) は、本発明に係る発光体では認められない。本発明に係る発光体は分子化合物であり、従って、一般に極性有機溶剤に容易に溶解する。その結果、これらの発光体の特性は溶液中で容易に検査可能であり、その結果を固体状態に移すことができる。有機溶剤中の溶解性により、さらに、開発しようとするダイオードアドレス型カラーディスプレイの新たな設計コンセプトが可能になる。

本発明の範囲内で、 $a = 3$ であることが望ましい。あるいはまた、 $a = 2$ であることが好ましいことがある。これらのユーロピウム錯体は、帯電しており、ナフィオン (Nafion、登録商標) のようなポリマーキャリアに結合させることができる。その結果、これらの発光体は非常に安定になり、光物理学的な特性がさらに改善される。

さらに、ダイオードアドレス型カラーディスプレイは、固溶体中に一般式 $[\text{Eu}(\text{ジケトネート})_a\text{X}_{b1}\text{X}'_{b2}]$ で表わされる発光体を含有する、透明ポリマーの

(5)

コーティングを備えるのが望ましい。コーティングが透明であるのは、溶解した発光体粒子で光が分散されないからである。

本発明のこれら及び他の面は、以下の三つの実施態様から明らかである。

本発明のダイオードアドレス型カラーディスプレイは、UV照射の励起源としてのUV発光ダイオードと、一般式 $[\text{Eu}(\text{ジケトネート})_a \text{X}_{b1} \text{X}'_{b2}]$ で表わされ、Xはピリジンまたは単座ピリジン誘導体であり、X'は1, 10-フェナントレンまたはその誘導体のような2, 2'-ビピリジンまたは2, 2'-ビピリジン誘導体であって、 $2a + b_1 + 2b_2 = 8$ である発光体とを備える。この発光体はUV照射を可視赤色光に変える。

最も単純なカラーディスプレイは、UVダイオードとその上に設けられ発光体を含む透明コーティングとから成る。透明コーティングは、例えば、ポリアクリレート、エポキシ樹脂または他のポリマーの透明マトリックス中の固溶体のなかに発光体を含むことができる。

LEDは大量生産品であるため、通例はエポキシのハウジング中に埋設され、エポキシ樹脂成形レンズ (molded-on lens) がダイオードからの光のディカップリング (decoupling) を改善する作用をする。この実施態様では、実際のダイオードとエポキシ樹脂ドームとの間の接触層として発光体を提供することができる。あるいはまた、発光体を、エポキシ樹脂ドームの外側のコーティングとして提供することができる。他の実施態様によれば、発光体をエポキシ樹脂と混合して固溶体を形成することができる。

本発明に従ってダイオードアレイと発光体とが組み合わされているので、大型二次元ディスプレイを容易に製造することができる。例えば、それぞれレッド発光ドット、グリーン発光ドット、ブルー発光ドットを有する三原色発光体で印刷されたガラス板でダイオードアレイを覆うことができる。レッド発光ドットは発光体として $[\text{Eu}(\text{ジケトネート})_a \text{X}_{b1} \text{X}'_{b2}]$ を備える。

UVダイオードは、特に、InGaNまたはGaNの [UVダイオードであり、370~410nmの範囲で最大発光を示し、半幅値のFWHM<50nmである。

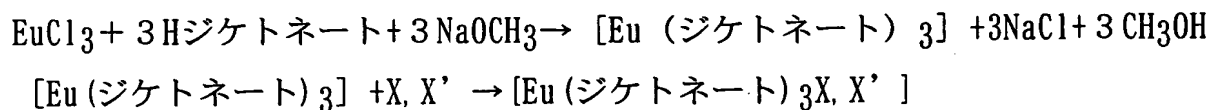
本発明に係る発光体は、次の一般式 $[\text{Eu}(\text{ジケトネート})_a \text{X}_{b1} \text{X}'_{b2}]$ で表わされ、Xはピリジンまたは単座ピリジン誘導体であり、X'は2, 2'-ビピリ

(6)

ジンまたは2, 2'-ビピリジン誘導体であって、 $2a+b_1+2b_2=8$ である。これらのユーロピウム(III)の錯体配位化合物は、金属中心としての Eu^{3+} 、帯電配位子としてのジケトネート(diketonate)のアニオン、及び中性配位子としてのピリジンまたはピリジン誘導体または2, 2'-ビピリジンまたは2, 2'-ビピリジン誘導体を有する。また、2, 2'-ビピリジン誘導体は1, 10-フェナントロリンとその誘導体を含む。これらの配位化合物は、強力な光学的配位子間遷移を示し、キレート配位子の吸収とは別に、光セクターアンテナとして効果的に活動することができる。UV照射による一次励起により、中央配位子が励起状態となり、そのエネルギーが後続のステップにおいてユーロピウムイオンに移され、発光を起こすことになる。これらの化合物では、配位子の本来の吸収特性が実質的に保持され、配位子間の相互作用が弱い。ユーロピウムの配位飽和は化合物のポリマー化への傾向を妨げ、その結果、該化合物は単核状態で存在する。従って、活性剤イオンでドーピングされたホスト格子からなる従来技術の発光体とは異なり、本発明においては分子発光体が使用される。

本発明に係る発光体を製造するには、一般式 $[\text{Eu}(\text{ジケトネート})_3]$ で表わされる帯電されたアニオンキレート配位子(ジケトネート)を有するユーロピウム配位化合物を用いるが、これらは配位番号8または9を有するさらなる2~3個のアクア(aqua)配位子により配位的に飽和されているのが普通である。穏やかな条件下の簡単な配位子置換により、多数の非常電有機配位子X、X'を導入して生成物 $[\text{Eu}(\text{ジケトネート})_3\text{X}, \text{X}']$ を生成することができる。

上述の発光体 $[\text{Eu}(\text{ジケトネート})_3\text{X}, \text{X}']$ は、次の一般的な反応式に従って製造することができる。



「(ジケトネート)」は、例えば二座配位子であるジケトネートacac、thd、tfa、fod、tfnb、dpm(後述の式体系を参照のこと)のアニオンとすることができる。Xは、例えばピリジンまたはピリジン誘導体またはビピリジンまたはビピリジン誘導体とすることができる。また、ビピリジン誘導体は、特に、dpphen、

(7)

hen、dmphen、tmphen、NOphen、Clphen、dppz（後述の式体系を参照のこと）のような1, 10-フェナントロリンから誘導される化合物である。単座または二座配位子は、ユーロピウムイオンが合計8回配位されるように選択する。

反応生成物は微細結晶沈殿物として得られる。これらの物質を精製するために、これらをエタノールから再結晶させる。

実施例 1

[Eu(ttf_a)₃(Clphen)] の合成

2.977g (13.4mmol) の量のttfaを100mlのエタノールに溶解した。この溶液に4.6ml (4.46mmol) の量の0.1mEuCl₃溶液を加えた。続いて、0.724g (13.4mmol) のNaOCH₃も加えた。生成したわずかに濁った溶液を60℃で2時間攪拌した。続いて、この溶液を濾過して形成されたNaClを除去した。透明な濾液に蒸留水を滴下して生成物を沈殿させた。生成した懸濁液を数時間静置しておき、明るい黄色の物質を吸引濾過した。一般式 [Eu(ttf_a)₃(H₂O)₃] で表わされる中間生成物を水で何回も洗浄し、50℃で乾燥した。

1g (1.22mol) の量の [Eu(ttf_a)₃(H₂O)₃] を80mlのエタノール中に懸濁させた。そこに0.438g (2.21mmol) の量の5-クロロ-1, 10-フェナントロリンを加えた。生成した懸濁液を2時間還流させ、冷却後に、生成物を室温で吸引濾過した。得られた物質を氷で冷却した少量のエタノールで何回も洗浄した。生成した微細結晶生成物を50℃で乾燥し、それを精製するために、エタノールから再結晶させた。

[Eu(ttf_a)₃(Clphen)] 粉末の光物理学的特性

Abs ₂₅₄ [%]	QE ₂₅₄ [%]	EX [nm]	EM [nm]	τ [ms]*	LB [1m/W]	カラーポイント
93	75	333.383	613.618	0.79	261	x=0.652 y=0.330

*一次指数関数の勾配 (mono-exponential gradient)

実施例 2

[Eu(ttf_a)₃(phen)] の合成

(8)

2.977g (13.4mmol) の量のttfaを100mlのエタノールに溶解した。この溶液に4.6ml (4.46mmol) の量の0.1M EuCl₃溶液を加えた。続いて、0.724g (13.4mmol) のNaOCH₃も加えた。生成したわずかに濁った溶液を60℃で2時間攪拌した。続いて、この溶液を濾過して形成されたNaClを除去した。透明な濾液に蒸留水を滴下して生成物を沈殿させた。生成した懸濁液を数時間静置しておき、明るい黄色の物質を吸引濾過した。生成した一般式 [Eu (ttfa)₃ (H₂O)₃] で表わされる中間生成物を水で何回も洗浄し、50℃で乾燥した。

1.809g (2.21mmol) の量の [Eu (ttfa)₃ (H₂O)₃] を80mlのエタノール中に懸濁させた。そこに0.438g (2.21mmol) の量の1, 10-フェナントロリンを加えた。生成した懸濁液を2時間還流させ、冷却後に、生成物を室温で吸引濾過した。得られた物質を氷で冷却した少量のエタノールで何回も洗浄した。生成した微細結晶生成物を50℃で乾燥し、それを精製するために、エタノールから再結晶させた。

[Eu (ttfa)₃ (Clphen)] 粉末の光物理学的特性

Abs ₂₅₄ [%]	QE ₂₅₄ [%]	EX [nm]	EM [nm]	τ [ms]*	LE [1m/W]	カラーポイント
97	72	261, 387	613, 619 705	0.77	260	x=0.652 y=0.329

*一次指数関数の勾配

実施例 3

[Eu (tfnb)₃ (dpphen)] の合成

3g (11.27mmol) の量のtfnbを100mlのエタノールに溶解した。この溶液に37.5ml (3.75mmol) の量の0.1M EuCl₃溶液を加えた。続いて、0.609g (11.27mmol) のNaOCH₃も加えた。この結果、白色の沈殿物が形成した。さらに1時間攪拌を続け、その後生成物を吸引濾過した。得られた物質を蒸留水で何回も洗浄し、続いて、氷で冷却した少量のエタノールで洗浄した。一般式 [Eu (tfnb)₃ (H₂O)₂] で表わされる微細結晶の中間生成物を50℃で乾燥した。

0.6g (0.61mmol) の量の [Eu (tfnb)₃ (H₂O)₂] を80mlのエタノール中に懸濁した。

(9)

そこに0.202g (0.61mmol) の量の4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリンを加えた。60℃に加熱する間に、透明溶液が生成した。この溶液を2時間還流させた。この溶液を冷却する間に、白色物質が沈殿し、これを吸引濾過し、氷で冷却した少量のエタノールで洗浄した。生成物を精製するために、エタノールから再結晶させた。

[Eu(tfnb)₃(dpphen)] 粉末の光物理学的特性

Abs ₂₅₄ [%]	QE ₂₅₄ [%]	EX [nm]	EM [nm]	τ [ns]*	LB [1m/W]	カラーポイント
97	64	268, 333 400	614, 618 705	0.61	255	x=0.657 y=0.326

*一次指数関数の勾配

式体系

アニオンキレート配位子 (ジケトネート)

acac	ペンタン-2, 4-ジオネート
thd	2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘパンジオネート
ttha	1-(2-テノイル(thenoyl))-4-4-4-トリフルオロ-1, 3-1, 3-ブタンジオネート
fod	7, 7-ジメチル-1, 1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘプタフルオロ-4, 6, オクタンジオネート
tfnb	4, 4, 4-トリフルオロ-1-(2-ナフチル) 1, 3-ブタンジオネート
dbm	1, 3-ジフェニル-1, 3-プロパンジオネート

中性キレート配位子 (X)

bpy	2, 2'-ビピリジン
phn	1, 10-フェナントロリン
dpphen	4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン
mphen	5-メチル-1, 10-フェナントロリン
dmphen	4, 7-ジメチル-1, 10-フェナントロリン
tmphen	3, 4, 7, 8-テトラメチル-1, 10-フェナントロリン

(10)

N0phen	5-ニトロ-1, 10-フェナントロリン
Clphen	5-クロロ-1, 10-フェナントロリン
dppz	ジピリジンフェナジン

(11)

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nat Application No PCT/IB 98/00259		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 H01L33/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 H01L G02F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.	
A	YUANYING LI ET AL: "Fluorescence of the complexes of Eu(III) with beta -diketones and bases in methyl alcohol and resins" INTERNATIONAL CONFERENCE ON LUMINESCENCE - EXCITED STATE PROCESSES IN CONDENSED MATTER, BEIJING, CHINA, 17-21 AUG. 1987, vol. 40-41, ISSN 0022-2313, JOURNAL OF LUMINESCENCE, FEB. 1988, NETHERLANDS, pages 235-236, XP002064535 see the whole document ---	1,2,4
A	EP 0 446 846 A (EASTMAN KODAK CO) 18 September 1991 see page 2, line 31 - page 3, line 24 --- -/--	1,2,4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "S" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 11 May 1998	Date of mailing of the international search report 26/05/1998	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 - Parc de la Woluwe NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 eponit Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer De Laere, A	

(12)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Intern. Application No.
 PCT/IB 98/00259

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 208 (C-596), 16 May 1989 & JP 01 026583 A (MITSUI TOATSU CHEM INC), 27 January 1989, see abstract -----	1,2,4
A	SATO Y ET AL: "FULL-COLOR FLUORESCENT DISPLAY DEVICES USING A NEAR-UV LIGHT-EMITTING DIODE" JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 35, no. 7A, 1 July 1996, page L838/L839 XP002057391 cited in the application -----	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 542 (E-1441), 29 September 1993 & JP 05 152609 A (NICHIA CHEM IND LTD), 18 June 1993, see abstract -----	

(13)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/18 98/00259

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0446846 A	18-09-91	US 5006503 A	09-04-91
		CA 2036191 A	14-09-91
		DE 69103448 D	22-09-94
		JP 1907514 C	24-02-95
		JP 4220395 A	11-08-92
		JP 6015269 B	02-03-94

(14)

フロントページの続き

(81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, L
U, MC, NL, PT, SE), JP, US

(72) 発明者 ニコル ハンス

オランダ国 5656 アーアー アイन्दー
フェン プロフ ホルストラーン 6

(72) 発明者 ロンダ コルネリス

オランダ国 5656 アーアー アイन्दー
フェン プロフ ホルストラーン 6